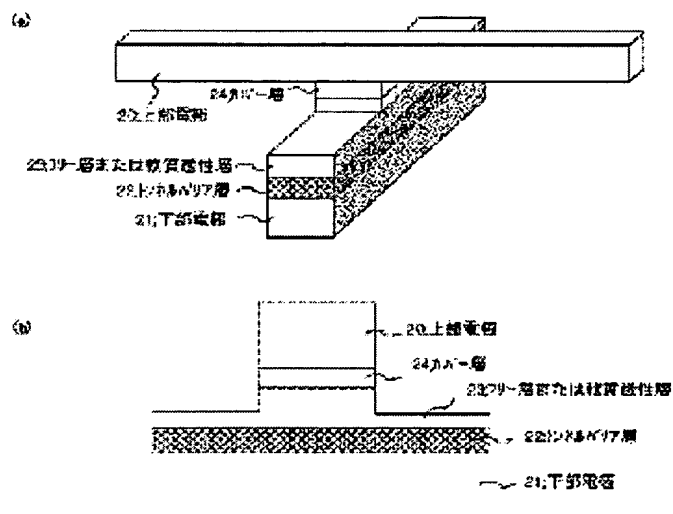


**FERROMAGNETIC TUNNEL JUNCTION AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND MAGNETIC MEMORY USING THE SAME**

**Patent number:** JP2003078185  
**Publication date:** 2003-03-14  
**Inventor:** FUKUMOTO TAKAYUKI; TSUGE HISANAO; KAMIJO ATSUSHI; SHIMURA KENICHI  
**Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO  
**Classification:**  
- international: H01L43/08; G01R33/09; G11B5/39; H01F10/16; H01F10/32; H01L27/105  
- european: H01F41/30D6  
**Application number:** JP20010265231 20010903  
**Priority number(s):** JP20010265231 20010903

Abstract not available for JP2003078185



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-78185

(P2003-78185A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 43/08		H 0 1 L 43/08	Z 2 G 0 1 7
G 0 1 R 33/09		G 1 1 B 5/39	5 D 0 3 4
G 1 1 B 5/39		H 0 1 F 10/16	5 E 0 4 9
H 0 1 F 10/16		10/32	5 F 0 8 3
10/32		G 0 1 R 33/06	R

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-265231(P2001-265231)

(22) 出願日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 福本 能之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 上條 敦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100114672

弁理士 宮本 恵司

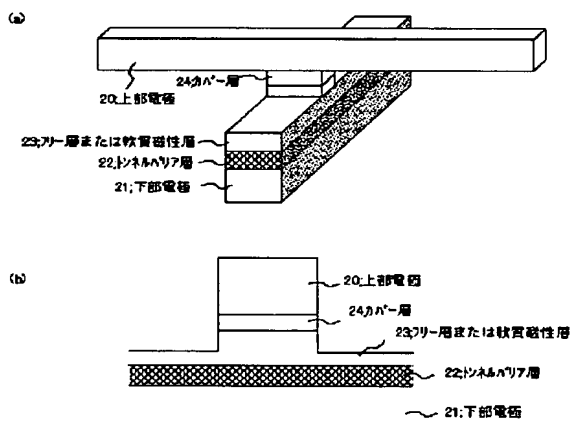
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強磁性トンネル接合構造及びその製造方法並びに該強磁性トンネル接合を用いた磁気メモリ

## (57) 【要約】

【課題】強磁性トンネル接合の接合部エッチング深さ制御性の向上、接合面積の微小化に伴う磁気不安定性の抑制、接合歩留まりの向上が可能な強磁性トンネル接合構造及びその製造方法の提供。

【解決手段】下部電極にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合または下部電極が硬質磁性層からなる保磁力差型強磁性トンネル接合の接合部エッチング工程において、フリー層または軟質磁性層23の途中でエッチングを停止し、エッチング終了後のエッチング面の最表面にフリー層または軟質磁性層23を残し、残留部のシート抵抗がトンネル抵抗に比べて、1/10以上、好ましくは1000倍以上となるように残留部の膜厚を設定し、または残留部に表面処理を施す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、下部強磁性体層とトンネルバリア層と上部強磁性体層とが積層され、その上層に形成される上部電極との接合領域以外の前記上部強磁性体層がエッチングされて形成される強磁性トンネル接合において、

前記上部強磁性層のエッチング領域の少なくとも一部に、前記上部強磁性体層のエッチング残留層が形成されていることを特徴とする強磁性トンネル接合。

【請求項2】前記上部強磁性体層の前記エッチング残留層が、前記トンネルバリア層上全体を覆うように連続的に形成されていることを特徴とする請求項1記載の強磁性トンネル接合。

【請求項3】前記上部強磁性体層の前記エッチング残留層が、前記トンネルバリア層上で部分的に形成され、前記トンネルバリア又は前記下部強磁性体層が一部において露出していることを特徴とする請求項1記載の強磁性トンネル接合。

【請求項4】前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に対して所定の割合以上となるように、前記エッチング残留層の膜厚が設定されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項5】前記上部強磁性体層が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれか一からなる場合において、前記エッチング残さの膜厚が、5nm以下に設定されることを特徴とする請求項4記載の強磁性トンネル接合。

【請求項6】前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に対して所定の割合以上となるように、前記エッチング残留層に表面処理層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項7】前記表面処理層が、前記エッチング残留層を酸素プラズマ雰囲気中で酸化した酸化膜、または、イオンミリングによりイオン衝撃を加えた膜であることを特徴とする請求項6記載の強磁性トンネル接合。

【請求項8】前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に比べて、1/10以上に設定されることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項9】前記上部強磁性体層が、含有元素の少なくとも一の元素が異なる複数の層により構成され、最下層の前記上部強磁性体層が前記エッチング残留層をなすことを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項10】前記多層構造の上部強磁性体層の各々が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金の中から選択される組み合わせで構成されることを特徴とする請求項9記載の強磁性トンネル接合。

【請求項11】前記上部強磁性層の上部に、ギャップ層を介して、強磁性体層と反強磁性体層を積層した交換結合膜からなる磁気バイアス層が配設されていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項12】前記磁気バイアス層の強磁性体層が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれか一であることを特徴とする請求項11記載の強磁性トンネル接合。

【請求項13】前記磁気バイアス層の反強磁性体層が、FeMn合金、IrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、RhMn合金、NiO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか一であることを特徴とする請求項11又は12に記載の強磁性トンネル接合。

【請求項14】前記磁気バイアス層の強磁性体層が、前記反強磁性体層の下部あるいは上部のいずれか一方に設置されていることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項15】前記強磁性トンネル接合が、下部強磁性体層が反強磁性体層によって交換バイアスされた構造を持つ交換バイアス型強磁性トンネル接合、または、下部強磁性体層が硬質磁性層からなる保磁力差型強磁性トンネル接合であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の強磁性トンネル接合。

【請求項16】請求項1乃至15のいずれかに記載の強磁性トンネル接合を用いた磁気メモリ。

【請求項17】少なくとも、下部強磁性体層とトンネルバリア層と上部強磁性体層とを積層した後、その上層に形成する上部電極との接合領域以外の前記上部強磁性体層をエッチングして形成する強磁性トンネル接合の製造方法において、

前記上部強磁性層のエッチングに際し、前記上部強磁性層の途中でエッチングを停止し、エッチング領域の少なくとも一部に前記上部強磁性体層のエッチング残留層を形成することを特徴とする強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項18】前記上部強磁性体層を、含有元素の少なくとも一の元素が異なる複数の層により形成し、前記上部強磁性体層のエッチングに際して、モニタ手段で検出される元素を参照してエッチング量を調整することを中心とする請求項17記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項19】前記多層構造の上部強磁性体層の各々を、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金の中から選択される組み合わせで構成することを中心とする請求項18記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項20】前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域部のトンネル抵抗に比べて所定の値以上となるように、前記エッチング残留層の膜厚を調整することを中心とする請求項17乃至19のいずれかに記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項21】前記上部強磁性体層として、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれかを用いた場合に、前記エッチング残留層の膜厚を、5nm以下に設定することを特徴とする請求項20記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項22】前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に比べて所定の値以上となるように、前記エッチング残留層に表面処理を施すことを特徴とする請求項17乃至19のいずれかに記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項23】前記エッチング残留層の表面処理が、酸素プラズマ雰囲気中で行う酸化処理、または、イオンミリング装置で行うイオンエッチング処理であることを特徴とする請求項22記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項24】前記上部強磁性層の上部に、ギャップ層を介して、強磁性体層と反強磁性体層を積層した交換結合膜からなる磁気バイアス層を配設することを特徴とする請求項17乃至23のいずれかに記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項25】前記磁気バイアス層の強磁性体層を、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれかで形成することを特徴とする請求項24記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項26】前記磁気バイアス層の反強磁性体層を、FeMn合金、IrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、RhMn合金、NiO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれかで形成することを特徴とする請求項24又は25に記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【請求項27】前記上部強磁性層のエッチングに際し、イオンミリングを用いて前記ギャップ層の途中までイオンミリング法により加工した後、イオンミリングで残された前記ギャップ層を反応性イオンエッチング法により除去して前記上部強磁性体層を露出させ、その後、前記上部強磁性体層をイオンミリング法により加工することを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の強磁性トンネル接合の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強磁性トンネル接合及びその製造方法、並びに強磁性トンネル接合素子を記憶素子に用いた磁気メモリ及びこれを磁場読み出しセンサー部に用いた磁気ヘッドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】強磁性トンネル接合は、薄い絶縁層を二つの強磁性層で挟んだ構造のデバイスであり、強磁性層間のトンネル電流は二つの強磁性層の磁化の相対角に依存して変化する。具体的には、相対角を $\theta$ とすると $\cos \theta$ という依存性を持つ。二つの強磁性層の保磁力が異なるような磁性体を用いて、保磁力が大きい硬質磁性層が

磁化回転を起こさず、保磁力が小さい軟磁性層が磁化回転を起こすような磁場範囲で磁気抵抗素子として使用するような強磁性トンネル接合を保磁力差型と呼ぶ。強磁性トンネル接合の研究初期の頃はこの型の接合であった（例えば、宮崎らの1995年、ジャーナル・オブ・マグネティズム・アンド・マグネティック・マテリアルズ第139巻、L231ページ(T.Miyazaki et al.:J.Magn.Magn.Mat., 139,L231(1995))に記載されているような強磁性トンネル接合）。

10 【0003】しかしながら、保磁力差型強磁性トンネル接合においては、硬質磁性層の磁化回転を完全に抑えることが難しく、硬質磁性層の磁化が回転すると、強磁性トンネル接合におけるトンネル電流の変化は相対角 $\theta$ に依存するため、抵抗の磁界感度が低下し、また両強磁性層の完全な反平行状態が実現されないため、MR比も減少する。

【0004】保磁力差型強磁性トンネル接合の磁気的な安定性向上のため、一方の強磁性層（ピン層と呼ばれる）に反強磁性層を隣接し交換結合させることでその磁化回転を抑え、もう一方の磁性層（フリー層と呼ばれる）のみが自由に回転する交換バイアス型強磁性トンネル接合の構造が考案されており（米国特許第5,841,692号、特開平10-162,327号公報）、フリー層の磁化のみを外部磁場で回転させて情報を記録し、トンネル電流を測定することでフリー層の磁化方向の情報を読み出すメモリ記憶素子として用いることができる。このメモリは、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory)と呼ばれる。

30 【0005】強磁性トンネル接合ベタ膜の接合への加工法としては、フォトリソグラフィとイオンミリングを用いることが一般的である。米国特許第5,841,692号では、イオンミリングを用いて下部電極と接合部のパターンを形成する方法が記載されている。接合部形成時のミリングをどこまで行うかについて、フリー層を完全にミリングし終えてトンネルバリアの最上面でミリングを停止した構造と、下部電極の磁性層、反強磁性層全てをミリングし、最下層のリード電極層でミリングを停止した構造が記載されている。しかし、それぞれの構造で得られる効果の差異については言及がない。

40 【0006】接合部のエッチングで下部磁性層全てをエッチングした際に生じる問題として、ピン層とフリー層の静磁結合が挙げられる。この静磁結合磁場は、フリー層に対し磁気的なオフセット磁場を与える為、フリー層のスイッチング磁場の方向非対称性を引き起こし問題となる。また、この静磁結合磁場は接合サイズが小さくなるほど増大するため、MRAMの高密度化に際してこの影響は大きくなる。この問題の一つの解決法として、米国特許第5,966,012号ではピン層を強磁性層/非磁性層/強磁性層膜で置き換えた構造を提案している。この膜の  
50 二つの強磁性層は反強磁性的に結合しており、それぞれ

の膜厚や磁性膜の種類を変えることによって、フリー層への静磁結合磁場の大きさや方向をコントロールすることができる。

【0007】別の解決法として、ピン層とは別に静磁結合磁場をフリー層にバイアスさせる専用の層（磁気バイアス層）をフリー層上方に設けた構造が米国特許第6,114,719号に記載されている。磁気バイアス層は硬質磁性膜または強磁性層と反強磁性層を交換結合させた2層膜から構成される。この方法では、ピン層を変えることなく、磁気バイアス層の構成によりフリー層が受ける静磁結合磁場を調整することができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】接合部の加工において、接合部のエッチングで下部磁性層全てをエッチングした場合は、常に上記のピン層からフリー層へ静磁結合磁場の問題が生じてしまう。これを解決するため、米国特許第5,966,012号や米国特許第6,114,719号のような処置を行う必要が生じる。しかしながら、MRAMの高密度化に際して、素子を微小化するほどピン層からフリー層に及ぼす静磁結合磁場は増大し、その調整は困難になる。また、ピン層自身も反磁界を持つので十分にピン層が固定されにくくなる。これらの問題は、接合部形成時においてピン層が全く加工されないような構造の強磁性トンネル接合であれば解決される。

【0009】また、米国特許第5,841,692号の方法ではフリー層は完全に加工されており、フリー層側壁にはエッチングで生じる再付着物が存在し、特にイオンミリングを用いて加工した場合には顕著となる。これらはフリー層の磁化回転に悪影響を及ぼし、フリー層のスムーズな磁化回転を妨げる。また、フリー層側壁が外部に完全に露出していることは、製造工程で用いる反応性ガスやイオン衝撃による側面へのダメージを受けやすくなる。ダメージによりフリー層の変質が生じると、フリー層のスウィッチング曲線の形が崩れ、良好な磁場スウィッチング特性が得られなくなり問題である。

【0010】また、別の観点として、ミリングを用いて下部強磁性層までエッチングを行った場合に、接合側面に存在するミリング再付着物は一部フリー層とピン層の間の電流バイパス経路となり、このような経路が存在するとスピン偏極されていないリーク電流が本来のトンネル電流に対し並列に存在するため、MR比が低下する。このようなリークパスが存在する接合はランダムにある一定の確率で作製され、接合ショート的主要因素となり、最終的には素子歩留まりの低下という形で現れる。この接合側面のミリング再付着物によるリーク電流を無くすには、接合部のミリングをトンネルバリア層の手前まで加工したところで止めればよく、ミリング再付着物がフリー層とピン層を短絡することもない。

【0011】ところが、実際のイオンミリングを用いた加工では、トンネルバリア層が7〜30Å（0.7〜3nm）と

非常に薄いこと、物理的な衝撃によってエッチングを行うためトンネルバリア層と上部電極材料のエッチングの選択性に大きな差がないこと、レイヤーバイレイヤーのエッチングにはならず、部分的に深く削られるような状態でエッチングが行われること、ミリング装置が持つミリングレートの基板面内分布により、米国特許第5,841,692号に記載されているようなトンネルバリアを全くミリングせず、上部のフリー層のみを完全にミリングするような加工を基板上の全ての強磁性トンネル接合に対して行うことは困難であり、特に、MRAM等のデバイス生産現場においては不可能に近い。

【0012】また、反応性イオンエッチングのような化学的なエッチング法を用いる場合にも、フリー層材料である3d強磁性金属とトンネルバリア材料である $Al_2O_3$ またはAINについて高い選択比を持つエッチング方法は未だ存在せず、またトンネルバリア層も薄いため、トンネルバリア層直上でエッチングを止めようとしてもトンネルバリア層をエッチングすることは避けられない。

【0013】また、エッチングレートの基板面内分布は必ず存在するものであり、この影響を極力小さくするためには、エッチング量を少なくすることによって基板面内のエッチング深さの分布は小さくなり接合エッチング工程の制御が容易となる。しかしながら、特に米国特許第6,114,719号に記載されているような磁気バイアス層を設けた強磁性トンネル接合などの接合部を加工する際は、大きなエッチング量が必要となる。このとき、イオンミリングを用いて接合部の加工を行い、トンネルバリア層で加工を停止させようとしても基板上的エッチング深さの面内分布が大きくなり、基板上全ての強磁性トンネル素子に対してトンネルバリア層でイオンミリングを停止させることは困難であり、仮に可能であっても、そのエッチング許容誤差範囲は非常に狭くなり、歩留まりは低下する。

【0014】本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであって、その第1の目的は、下部電極にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合、または、下部電極が硬質磁性層からなる保磁力差型強磁性トンネル接合において、エッチング再付着物や反応性ガスなどの製造工程が引き起こすフリー層または軟質磁性層の磁化曲線劣化を抑制し、同時にその磁化曲線の磁場印加方向の非対称性を無くすることができる強磁性トンネル接合構造及びその製造方法を提供することにある。

【0015】また、本発明の第2の目的は、基板面内全体での接合エッチング深さのばらつきを抑制して制御性を向上させ、トンネルバリア層とピン層のエッチングを確実に防止することができる強磁性トンネル接合構造及びその製造方法を提供することにある。

【0016】さらに、本発明の第3の目的は、接合エッチングによるエッチング再付着物を介した接合側面のリーク電流を抑制し、エッチング面でのトンネルバリア層

10

20

30

40

50

やピン層に対するエッチングダメージが小さく、ピン層自身の反磁場及びピン層からフリー層へ及ぼす静磁結合を消失させた強磁性トンネル接合を歩留まり良く製造することができる製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の強磁性トンネル接合は、少なくとも、下部強磁性体層とトンネルバリア層と上部強磁性体層とが積層され、その上層に形成される上部電極との接合領域以外の前記上部強磁性体層がエッチングされて形成される強磁性トンネル接合において、前記上部強磁性層のエッチング領域の少なくとも一部に、前記上部強磁性体層のエッチング残留層が形成されているものである。

【0018】本発明においては、前記上部強磁性体層の前記エッチング残留層が、前記トンネルバリア層上全体を覆うように連続的に形成されている構成、又は、前記上部強磁性体層の前記エッチング残留層が、前記トンネルバリア層上で部分的に形成され、前記トンネルバリア又は前記下部強磁性体層が一部において露出している構成とすることができる。

【0019】また、本発明においては、前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に対して所定の割合以上となるように、前記エッチング残留層の膜厚が設定される構成とすることができ、前記上部強磁性体層が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれか一からなる場合において、前記エッチング残さの膜厚が、5nm以下に設定されることが好ましい。

【0020】また、本発明においては、前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に対して所定の割合以上となるように、前記エッチング残留層に表面処理層が形成されている構成とすることができ、前記表面処理層が、前記エッチング残留層を酸素プラズマ雰囲気中で酸化した酸化膜、または、イオンミリングによりイオン衝撃を加えた膜であることが好ましい。

【0021】また、本発明においては、前記エッチング残留層のシート抵抗が、前記接合領域のトンネル抵抗に比べて、1/10以上に設定されることが好ましい。

【0022】また、本発明においては、前記上部強磁性体層が、含有元素の少なくとも一の元素が異なる複数の層により構成され、前記多層構造の上部強磁性体層の各々が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金の中から選択される組み合わせで構成されるものとすることができる。

【0023】また、本発明においては、前記上部強磁性層の上部に、ギャップ層を介して、強磁性体層と反強磁性体層を積層した交換結合膜からなる磁気バイアス層が配設されている構成とすることができ、前記磁気バイアス層の強磁性体層が、NiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、

FeCoNi合金のいずれか一であり、前記磁気バイアス層の反強磁性体層が、FeMn合金、IrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、RhMn合金、NiO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか一であることが好ましい。

【0024】また、本発明においては、前記強磁性トンネル接合が、下部強磁性体層が反強磁性体層によって交換バイアスされた構造を持つ交換バイアス型強磁性トンネル接合、または、下部強磁性体層が硬質磁性層からなる保磁力差型強磁性トンネル接合であることが好ましい。

【0025】本発明の磁気メモリは、上記強磁性トンネル接合を用いたことを特徴とするものである。

【0026】本発明の製造方法は、少なくとも、下部強磁性体層とトンネルバリア層と上部強磁性体層とを積層した後、その上層に形成する上部電極との接合領域以外の前記上部強磁性体層をエッチングして形成する強磁性トンネル接合の製造方法において、前記上部強磁性層のエッチングに際し、前記上部強磁性層の途中でエッチングを停止し、エッチング領域の少なくとも一部に前記上部強磁性体層のエッチング残留層を形成するものである。

【0027】本発明においては、前記上部強磁性層のエッチングに際し、イオンミリングを用いて前記ギャップ層の途中までイオンミリング法により加工した後、イオンミリングで残された前記ギャップ層を反応性イオンエッチング法により除去して前記上部強磁性体層を露出させ、その後、前記上部強磁性体層をイオンミリング法により加工する構成とすることができ、

【0028】すなわち、本発明の構成によれば、エッチング面に残留する上部強磁性体層は、全くの連続膜か、部分的に削られ、一部でトンネルバリア層もしくは下部強磁性体層がエッチング面の最表面に露出している。強磁性トンネル接合を流れる電流は、エッチング面に残留する上部強磁性体層に分流し、磁気抵抗変化率は減少してしまう。しかしながら、上部強磁性層のシート抵抗を接合パターン部のトンネル抵抗に比べて1/10以上とすることにより、分流電流を減少させ、磁気抵抗変化率を本来の値の2割以上確保することができる。さらに、上部強磁性層のシート抵抗を接合パターン部のトンネル抵抗に対して1000倍以上とすれば本来の磁気抵抗比の9割以上を確保できるので望ましい。

【0029】エッチング面に残留する上部強磁性体層のシート抵抗を接合部トンネル抵抗に対して十分高める手段として、エッチング面に残留する上部強磁性体層の膜厚を薄くする。MRAMや磁気ヘッド用に用いる強磁性トンネル接合については、上部強磁性体層としてNiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金を用いる場合、エッチング面に残留する上部強磁性体層の膜厚を5nm以下とすれば、そのシート抵抗は100Ω/□以上となり、少なくとも接合部トンネル抵抗が1kΩ素子に対して1/10以上

とすることができる。さらに、そのエッチング残留膜厚を2nm以下とすれば、そのシート抵抗は $10^7 \Omega/\square$ 以上となり、トンネル抵抗が $1k\Omega$ の素子に対してシート抵抗を1000倍以上とすることができるので望ましい。また、接合部トンネル抵抗が $1k\Omega$ 以上の素子に対してもシート抵抗を十分に大きくできる。

【0030】前記したように、エッチング面上に残留した上部磁性体層の膜厚を薄くすること以外に、残留した上部磁性体層に対して酸化またはイオン衝撃の処理を施すことも、そのシート抵抗を接合部トンネル抵抗に対して十分に高める為に有効な手段となる。

【0031】本発明では、接合部パターンのエッチング時において厳密にエッチング深さを制御することが重要となるが、そのために上部強磁性体層を複数層の構成（例えば2層構成）とし、それぞれの強磁性体層を構成する元素のうち少なくとも1つの元素が異なるようにする。厳密なエッチング制御を行う為に、通常エッチングその場モニタリングは2次イオン質量分析（SIMS：Secondary Ion Mass Spectroscopy）やプラズマ発光分析を用いてエッチングにより試料から解離した元素信号を分析することにより行うが、上部強磁性層をこのような複数層構成にすることによってそれぞれの層からの解離物を区別することが可能となり、ひいてはモニタリング上で現在エッチングされている層をより明確にすることができる。

【0032】その際、トンネルバリア側の強磁性層は、エッチングの終点検出層としての役割を担う。具体的に上部強磁性層としてNiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれかより選択される2つであって、トンネルバリア側の終点強磁性層の膜厚を5nm以下とすれば、エッチング終点検出層でエッチングを停止した際、エッチング残留部の強磁性層は膜厚5nm以下のNiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれかで構成され、前記のとおりそのシート抵抗は接合部トンネル抵抗に対して十分高くなる。

【0033】また、本発明の強磁性トンネル接合は、上部強磁性層がトンネルバリアの上に残留し、上部強磁性層は完全に加工されていない。このような構造においては、上部強磁性層の側壁は、米国特許第5,841,692号に記載されている従来構造に比べて上部強磁性層の側壁面積をより小さくすることができる。また、接合部形成のためのミリング量も少ないので上部強磁性層側壁への再付着量は少なくなる。その結果、上部強磁性層へのエッチング再付着物の影響や製造工程によるダメージが低減され、上部強磁性層の磁化曲線の形状悪化を抑制できる。また、エッチング面においても上部強磁性層が残っている領域ではトンネルバリア以下の層を製造工程によるダメージから保護することができる。

【0034】本発明で作製される強磁性トンネル接合は、下部強磁性層が加工されていない。このことは前記

の問題点を解決する効果を与えるが、反面、上部強磁性層に下部強磁性層から意図的に静磁結合磁場を働かせて磁気特性を改善させる手段を失っている。これは本発明の構造では必ず生じる問題である。この問題を解決するには、上部強磁性層の上部に非磁性のギャップ層を介して強磁性層と反強磁性層の交換結合膜からなる磁気バイアス層を設置させる構成とすればよい。その場合、接合部の加工は、本発明である上部強磁性層の途中まで行うような方法にする。上部強磁性層の上部に設置された磁気バイアス層は接合部形状に加工されており、上部強磁性層と反強磁性的に結合する。これにより従来の下部強磁性層からの静磁結合磁場と同様な効果を与えることができる。また、ギャップ層の厚さと磁気バイアス強磁性層の厚さを変えることでその静磁結合磁場の大きさを設定することができる。

【0035】磁気バイアス層の材料については、反強磁性層に対してはFeMn合金、IrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、RhMn合金、NiO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましく、強磁性層に対してはNiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金が好ましい。

【0036】この磁気バイアス層を設置させた強磁性トンネル接合膜の接合部のエッチングを全てイオンミリングを用いて行おうとすると、通常よりもかなり厚い膜をミリングするため、ミリングレートの基板面内分布により全ての素子のエッチング深さを均一にすることができない。この解決法として、ギャップ層に導電性、非磁性で、且つ反応性ガスを用いて上部強磁性層に対し選択的にエッチングできるような材料を用いる。そして、接合部エッチング工程を次のように行う。磁気バイアス層に対しては、イオンミリングを用いて基板全体でギャップ層までミリングした後にミリングを停止する。次に、ギャップ層を反応性イオンエッチングでエッチングする。この反応性イオンエッチングは、ギャップ層をエッチングし終えた後、上部強磁性層の最表面で停止するため、先のイオンミリング工程で生じていたエッチング深さ分布が均一となる。その後、再びイオンミリングを用いて上部強磁性性をミリングする。このときのエッチング量は非常に少ないので最終的な接合部エッチング深さ分布は基板全体で均一にすることができ、エッチングの制御性も向上する。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明の一実施形態に係る強磁性トンネル接合構造及びその製造方法について、図1乃至図13を用いて説明する。下部電極側にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合のベタ膜状態の断面構造を図1に示す。交換バイアス型強磁性トンネル接合は、基板1、下部リード電極シード層2、下部リード電極層3、電極上シード層4、バッファ層5、反強磁性層6、強磁性ピン層7、バリア層8、強磁性フリー層9、保護層10から構成されている。

【0038】また、保磁力差型強磁性トンネル接合は、図2に示すように、基板1、下部リード電極シード層2、下部リード電極層3、電極上シード層4、硬質磁性層（ハード磁性層）11、バリア層8、軟質磁性層（ソフト強磁性層）12、保護層10とからなり、下部電極側にハード強磁性層11、上部電極側にソフト強磁性層12を配置した構造で構成される。どちらを用いた場合でも製造方法や素子構造は共通である。以後、下部電極にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合（図1の構造）を用いた場合について説明するが、保磁力差型強磁性トンネル接合においても同様の効果を有する。

【0039】図1で構成される強磁性トンネル接合膜形成後の工程について説明する。まず、強磁性トンネル接合膜上に、下部電極パターンのレジストを形成し、下部電極形状に全層を基板までエッチングする。その後、図4に示すように、接合部を形成するため、接合部レジスト15を形成しエッチングを行う。その際、エッチングモニタリング装置が装備されたエッチング装置を用い、エッチングの進行をその場でモニタリングしながら、上部フリー層が残したい膜厚になるまでエッチングされた時点でエッチングを止める。

【0040】なお、モニタリング装置としては、イオンミリングのような衝撃によるエッチングの際はSIMS管を用いるのが有効であり、反応性イオンエッチング等の化学反応によるエッチングを用いるときは、分光器によるプラズマ発光の波長分析により行うのが有効である。接合部エッチング直後の試料の断面図を図4に示す。

【0041】その後、図5（a）に示すように、上下電極間の絶縁層16を形成し、接合部のレジスト15をリフトオフする。さらに上部リード電極パターンのレジストを形成し、上部リード電極層17を成膜し、レジストをリフトオフすることによって強磁性トンネル接合が作製される。その断面図を図5（a）に示す。

【0042】ここで、接合部エッチングの終点検出を容易にするためには、図3に示すように、フリー層を複数層の構成（例えば、2層構成）とすることが有効である。図3では、フリー層はトンネルバリア層8の直上の終点検出フリー層13及び上部フリー層14の2層膜で構成されている。フリー層を2層構成とするに当たって、終点検出フリー層13は磁性体であること、上部フリー層14に対してモニタリング装置上で明確に区別することができるように、その構成元素の中で少なくとも一元素は上部フリー層14に含まれない事、または逆に上部フリー層14に含まれている元素の中で少なくとも一元素は終点検出フリー層13に含まれないことが必要である。このような2層のフリー層を用いて最終的な接合に加工したときの断面図を図5（b）に示す。

【0043】なお、本発明の加工工程で重要な事項とし

て、図9（a）に示す接合部エッチング工程後のエッチング面26に残すフリー層膜厚28は、接合パターン部のトンネル抵抗を考慮して決定しなければならない。すなわち、パターン部のトンネル抵抗に対してエッチング部で残されたフリー層のシート抵抗が小さすぎると、強磁性トンネル接合の全電流は接合パターン部以外の部分へ分流して流れる電流の寄与が大きくなり抵抗変化率が減少するため、接合部のトンネル抵抗に対してエッチングで残されたフリー層のシート抵抗はある割合の範囲に設定しなければならない。以下にその範囲の設定方法について考察する。

【0044】本発明の強磁性トンネル接合の模式図を図6（a）、（b）に示す。なお、図6に記載した下部電極21は、図1乃至図5では基板1上かつトンネルバリア層8より下層の積層体全体（すなわち、図1及び図3乃至図5では下部リード電極シード層2からピン層7まで、図2では下部リード電極シード層2から硬質磁性層11まで）を指すものとする。また、図6のフリー層又は軟質磁性層23は、図1ではフリー層9、図2では軟質磁性層12、図3では上部フリー層14及び終点検出フリー層13を指すものとする。また、この接合の等価回路を図7に示す。 $I_t$ が接合部のトンネル電流で、 $I_s$ が接合部以外への分流電流である。接合部のトンネル抵抗を $R_t$ 、フリー層エッチング残留部のシート抵抗を $r_s$ 、フリー層残留部直下のトンネルバリア層の規格化トンネル抵抗を $r_b$ とする。下部電極21の長さが無限大の場合において、本発明で得られるMR比の元のMR比に対する割合の、接合部トンネル抵抗／シート抵抗比（ $=R_t/r_s$ ）に対する依存性の計算結果を図8に示す。縦軸について100%の時が接合パターン部以外への電流分流効果が存在しない場合である。

【0045】図8から、シート抵抗が接合部トンネル抵抗に対して相対的に小さくなると、接合パターン部以外に電流が分流し、得られるMR比が減少する。シート抵抗が接合部トンネル抵抗に対して1/10以下になったときMR比としては本来のMR比の20%以下に減少する。ここで強磁性トンネル接合がその最大値の50%のMR比を示す時、上述したように図8における縦軸の100%が接合パターン部以外への電流分流効果が存在しない場合、すなわちMR比が50%となる場合である。MRAMに必要なMR比10%以上を維持するには、本発明で得られるMR比の元のMR比に対する割合を20%以上とすることが必要である。従って、シート抵抗は接合部トンネル抵抗に対して少なくとも1/10倍以上に設定する必要がある。

【0046】なお、シート抵抗は接合部トンネル抵抗に対して1/10倍以上であっても、シート抵抗が接合部トンネル抵抗に比べ大きいほど接合パターン部以外への電流分流効果が小さくなりMR比の減少を防ぐことができる為、シート抵抗／接合部トンネル抵抗比は大きい方が望ましい。例えば、本発明を用いて作製した強磁性トンネ



ル接合においては、シート抵抗／接合部トンネル抵抗比を1000以上に設定した場合、得られるMR比は膜固有のMR比の90%以上となるのでこの範囲にフリー層残留部膜厚を設定することがより望ましい。なお、シート抵抗／接合部トンネル抵抗比は、所望するMR比に応じて適宜設定することができる。

【0047】このように、本発明においては、フリー層23をエッチングで残す膜厚が重要である。その際に必要なフリー層エッチング残留部膜厚について説明する。図9(a)に接合部エッチング時のトンネルバリア層22付近の断面図を示す。エッチング面26においてはフリー層23の途中までエッチングが行われている。エッチング面のフリー層23の拡大図を図9(b)、(c)に示す。それぞれ、エッチング後のフリー層エッチング残留部27が完全にトンネルバリア層22を覆っている図9(b)のような状態と、部分的にフリー層23が削られて表面にトンネルバリア層22、またはピン層25が露出している図9(c)のような構造が想定される。エッチングの方法によってエッチング面26のフリー層23の残り方はこれらのどちらかになる。特に、ミリングのような物理衝撃によるエッチングでは、図9(c)のような状態になりやすい。

【0048】 $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ をフリー層23として用いた場合について、図10(a)に熱酸化膜つきSi基板上に成膜した $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ 単層膜をミリングした後のミリング残留膜厚とシート抵抗との関係を示す。また、図10(b)に反応性イオンエッチングでのエッチング後の $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ 膜厚とシート抵抗の関係についても同様に示す。ミリング後の $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ 膜では局所的な凹凸が無数に存在することと、ミリングによる膜ダメージが存在するため、同一膜厚でも反応性イオンエッチング後に比べてミリング後の $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ のシート抵抗は大きくなる。

【0049】図8より、 $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ をフリー層に用いた本発明の強磁性トンネル接合で得られるMR比を膜本来のMR比の20%以上にするためには次のように設定すべきである。例えば、MRAMに応用すべき強磁性トンネル接合素子で使用するべき素子抵抗は通常 $1\text{k}\Omega$ 以上であるので、エッチング後のフリー層 $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ のシート抵抗は $100\Omega/\square$ 以上であればよい。この条件を達成するためには、図10(a)、(b)より、ミリング後に残された $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ 膜厚については $5\text{nm}$ 以下とすればよい。なお、接合部トンネル抵抗がより高い素子を用いる場合は、フリー層の残留膜厚をより薄くする必要がある。また、他の材料、例えば、 $\text{NiFe}$ 合金、 $\text{CoFe}$ 合金、 $\text{NiCo}$ 合金、 $\text{FeCoNi}$ 合金等を用いる場合は、極薄膜においてはそれぞれの比抵抗に大きな差はないため、同様の値を用いればよい。

【0050】さらに、そのエッチング残留膜厚を $2\text{nm}$ 以下とすれば、図10(a)、(b)より、そのシート抵抗は $10^7\Omega/\square$ 以上となり、トンネル抵抗が $1\text{k}\Omega$ の素子

に対してシート抵抗を1000倍以上とすることができるので望ましい。また、接合部トンネル抵抗が $1\text{k}\Omega$ 以上の素子に対してもシート抵抗を十分に大きくできるので好ましい。

【0051】また、磁気ヘッドに応用すべき強磁性トンネル接合素子について、使用するべき素子抵抗は $50\Omega$ 程度なので、エッチング後のフリー層 $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ のシート抵抗は $5\Omega/\square$ 以上となり、少なくともフリー層のエッチング残留膜厚をMRAM用強磁性トンネル接合素子と同様の $5\text{nm}$ 以下とすれば十分である。フリー層として他の材料である $\text{NiFe}$ 合金、 $\text{CoFe}$ 合金、 $\text{NiCo}$ 合金、 $\text{FeCoNi}$ 合金を用いる場合でも同様である。

【0052】このように、接合パターン部のエッチング工程において残されたフリー層エッチング残留部27のシート抵抗が接合パターン部トンネル抵抗に対して高くなるほどMR比の低下を防ぐことができる。そのフリー層エッチング残留部27のシート抵抗は前述のよう膜厚を薄くすることによって高めることができるが、これ以外の方法として接合パターンエッチング終了直後に試料に物理的衝撃や酸素などの反応性ガスと化学反応させることによって、フリー層エッチング残留部27を変質させることによっても可能である。

【0053】次に、オフセット磁場の問題について記載する。強磁性トンネル接合においては、フリー層9がトンネルバリア層8を挟んだ界面でピン層7と強磁性的に結合し、その結果フリー層9のMHカーブにオフセットが加わる。これはオレンジ・ピール効果と呼ばれ、トンネルバリア界面でのラフネスによる両強磁性層の凹凸間での磁氣的結合がその起源である。このフリー層9のオフセット磁場問題は、従来技術においては図11(a)に示すようにピン層7からの静磁結合磁場でうち消すことにより解決できるが、本発明で得られる強磁性トンネル接合ではピン層7からの静磁結合磁場は零であるので従来の方法を用いることができない。このようなフリー層9のオフセット磁場問題については、図11(b)に示すように接合パターン直上に磁気バイアス層33を設けることによって解決することができる。

【0054】図12(a)に磁気バイアス層33を設置した強磁性トンネル接合膜の断面図を示す。基板1に、下部リード電極シード層2、下部リード電極層3、シード層4、バッファ層5、反強磁性層6、強磁性ピン層7、トンネルバリア層8、強磁性フリー層9、ギャップ層30、磁気バイアス強磁性層31、磁気バイアス反強磁性層32、保護層10の順番に積層されている。

【0055】また、この磁気バイアス層33を有する強磁性トンネル接合について、図12(b)に示すように、基板1、下部リード電極シード層2、下部リード電極層3、シード層4、バッファ層5、反強磁性層6、強磁性ピン層7、トンネルバリア層8、強磁性フリー層9、ギャップ層30、バッファ層34、磁気バイアス

反強磁性層32、磁気バイアス強磁性層31、保護層10で構成されるような、磁気バイアス強磁性層31を磁気バイアス反強磁性層32の上部に設置した構造においても同様な効果を得ることができる。

【0056】この磁気バイアス層33を有する強磁性トンネル接合膜の接合への加工方法については前述の加工方法と共通であるが、接合部パターンのエッチングにおいて特にイオンミリングを用いる場合は、フリー層9までのエッチングを全てミリングで行うとミリング量が多くなる為、ミリング深さの分布が生じ、基板全体での残留フリー層厚28の制御が困難になる。この問題に対しては、イオンミリングと反応性イオンエッチングを併用することによって解決することができる。具体的に、その接合部エッチング方法について説明する。

【0057】ギャップ層30として、非磁性で導電性があり、反応性イオンエッチングで容易にエッチングでき、かつ、フリー層9の材料であるNiFe合金、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金などの強磁性体に対してエッチング選択性のある材料を用いる。例えば、ギャップ層30の材料としてTa、Al、Nb、Si、Ti、Hf、Ta、Ga、Ti、N、Mo、Sb、W等などが挙げられる。

【0058】このようなギャップ層30を形成した接合膜に接合部パターンのレジスト15を形成し、まず、イオンミリングを用いてギャップ層30までミリングする。このとき、イオンミリングの性質により、基板全体でミリング深さに分布が生じている。その後、反応性イオンエッチングを用いてギャップ層30をエッチングする。その際、ギャップ層30とフリー層9のエッチング選択性が高いため、フリー層9は殆どエッチングされず、ギャップ層30のみをエッチングすることができ、ギャップ層30をエッチングし終えた段階で基板全体に渡ってエッチング深さが均一になる。その後、再びミリングを用いてフリー層9でミリングを停止する。この第2のミリング量は少ないため、ミリング深さの分布は十分に小さい。その後の加工工程は前述と共通である。

【0059】図13に、上記方法で加工された磁気バイアス層33を有する強磁性トンネル接合の断面図を示す。接合パターンと磁気バイアス層パターンとは同一形状である。磁気バイアス強磁性層31の磁化はピン層7と同方向であり、ピン層7と強磁性的に結合しているフリー層9に対し反強磁性方向のバイアス磁場を与える。このためオレンジ・ピール効果によるオフセット磁場をうち消すことができる。なお、反強磁性方向のバイアス磁場の大きさについては、磁気バイアス強磁性層31の材料と膜厚、フリー層9と磁気バイアス強磁性層33との間に存在するギャップ層30の膜厚の設定により調整することができる。

【0060】このように、本発明の強磁性トンネル接合膜の構造及びその製造方法によれば、強磁性トンネル接合膜の加工に際し、フリー層9を完全に除去せず、か

つ、そのフリー層エッチング残留部27のシート抵抗がトンネル抵抗に対して所定の割合以上となるように膜厚を調整してエッチングを行うことにより、ピン層7とフリー層9との静磁結合磁場を抑制することができる。そして、上記エッチングを確実にを行うために、①エッチングモニタリング装置が装備されたエッチング装置を用いてその場でモニタリングしながらエッチングを行う、②フリー層9を少なくとも一の元素が異なる複数の層の積層構造として終点検出を行う等の方法を用いる。また、シート抵抗を増加させるための別の方法として、フリー層エッチング残留部27に物理的な衝撃を加えたり、化学反応により変質させる方法を用いることもできる。

【0061】なお、シート抵抗としては、トンネル抵抗の1/10以上、好ましくは1000倍以上とすることにより所望のMR比を達成することができ、そのシート抵抗を膜厚に換算すると、本願発明者の実験によれば、5nm以下、好ましくは2nm以下とすればよいことが分かった。

【0062】また、フリー層9のオフセット磁場の問題に対して、フリー層9の上層に磁気バイアス層33を設けることによって解決することができ、磁気バイアス層33を設けることによるエッチングの困難性に対して、フリー層9と磁気バイアス層33との間にギャップ層30を設け、ギャップ層30をフリー層9に対してエッチングの選択性のある材料で形成し、イオンミリングと反応性イオンエッチングとを組み合わせることで、イオンミリングによるエッチング深さのばらつきを抑制することができる。

【0063】

【実施例】上記した本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明すべく、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0064】[実施例1] まず、イオンミリングを用いて接合部エッチングを行った実施例について説明する。本実施例の具体的な内容を説明する前に、強磁性トンネル接合膜の作製方法について説明する。強磁性トンネル接合膜は、背圧が $1 \times 10^{-6}$  Pa以下のマルチターゲット直流スパッタ装置を用いて成膜した。膜構成は図1に示したとおり、基板1である熱酸化膜付きのSi基板上に、例えば、下部リード電極シード層2としてTa層を5nm程度成膜した上に、下部リード電極層3としてAlを50nm程度成膜する。下部リード電極シード層2は、下部リード電極層3の結晶配向を制御するためのもので、Ta以外にもTi、Cr、Pd、W、Hf、CoFeでも同じ結果が得られた。下部リード電極3については、比抵抗が低くエレクトロマイグレーション耐性の高いものが望ましく、例えば、Al以外にもCu、W、Au、Mo、AlCu合金でもよい。

【0065】その後、下部リード電極3の上にシード層4としてTaを5nm程度、バッファ層5としてNi<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>を3nm程度成膜した後、反強磁性層6としてFeMnを10nm程度、強磁性ピン層7としてCo<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>を6nm程度成膜す

る。シード層4とバッファ層5は、その上に成膜する反強磁性層6に対して $\gamma$ -(111)配向を強めるためのものである。反強磁性層6のFeMnは、強磁性ピン層7に交換バイアスを与える層であり、他の反強磁性層であるIrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、NiO合金、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金、RhMn合金でもよい。また、強磁性ピン層7のCo<sub>9</sub>Fe<sub>1</sub>は他の磁性体のNiFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金でも良い。

【0066】次に、強磁性ピン層7の上にAlを1.5nm程度成膜した後、チャンバー圧力が0.5Paになるように酸素を導入し、高周波プラズマガンに100Wの電力を加えることで酸素プラズマを発生させる。この酸素プラズマに5分間曝すことにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるトンネルバリア8を形成する。トンネルバリア8形成後、 $1 \times 10^{-5}$  Pa以下の真空度まで排気し、上部強磁性フリー層9としてNi<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>を10nm程度、さらに保護層10としてTaを5nm程度成膜する。

【0067】上記の成膜工程について、少なくともシード層4から保護層10まで成膜する工程中は真空を破らずに行わなければならない。この成膜工程中に大気中に曝してしまうと表面の酸化や有機物、水分の付着により強磁性トンネル接合の抵抗、及びMR比の再現性の低下、強磁性ピン層と反強磁性層の交換結合力の低下、強磁性フリー層の軟磁性特性の低下などの問題が発生する。

【0068】成膜後のベタ膜については真空中で磁場中アニールを行った。アニール条件は200℃、1時間、1000エルステット(Oe)である。このアニールにより、ピン層7及びフリー層9の磁化容易軸を決定する。この作製法によって規格化接合抵抗10kΩ $\mu$ m<sup>2</sup>、MR比30%の特性が得られることを、従来技術によって接合に加工した試料より確認した。

【0069】上記の方法で作製した強磁性トンネル接合膜を、イオンミリングで接合に加工する方法について以下に説明する。まず、下部電極用のレジストを形成し、Arイオンミリング装置に試料をセット後、真空排気する。チャンバーの真空度が $1 \times 10^{-5}$  Pa以下に達したら基板回転を開始し、Arビームを発生させて基板までミリングを行う。Arビーム条件は、例えば、ビーム電圧400V、ビーム電流30mA、Ar圧力0.08Paである。下部電極パターンのエッチングについては、ミリングの他に反応性イオンエッチングを用いてもよい。

【0070】ミリング後、1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ mサイズの正方形の接合部レジスト15を形成する。レジスト形成後、SIMS分析管付きのArイオンミリング装置によりミリングを行う。具体的な手順は次のとおりである。試料をミリング装置の水冷ステージにセット後、真空排気を行う。チャンバーの真空度が $1 \times 10^{-5}$  Pa以下に達したら基板回転を開始し、Arビームを発生させ、同時にSIMS分析を開始する。Arビーム条件は、例えば、ビーム電圧

400V、ビーム電流30mA、Ar圧力0.08Paである。ビームが安定したらシャッターを開けて試料のミリングを始める。Ta<sup>+</sup>、Ni<sup>+</sup>、Fe<sup>+</sup>、Al<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>イオンをモニタリングしながら、Ni<sup>+</sup>の信号が現れ初めて約60秒でシャッターを閉じる。

【0071】このときエッチング面26では、Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>が3nm程度残されていることを断面TEM観察で確認している。また、ミリング停止時でAl<sup>+</sup>の信号がわずかにしか出現しておらず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>トンネルバリア層22は、図9(b)に示すとおりNi<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>が部分的に深く削られた部分のみで削られているだけである。また、Co<sup>+</sup>の信号については全く出現していないため、強磁性ピン層25であるCo<sub>9</sub>Fe<sub>1</sub>層は全くミリングされていない。

【0072】上記の条件で作製された接合の場合、接合部トンネル抵抗が10kΩ、MR比が30%であり、ミリング後フリー層残留膜厚28は3nmであるので、ミリング残留Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>層のシート抵抗は30MΩ/□となり、シート抵抗/接合部トンネル抵抗 $\geq 3 \times 10^3$ となり、MR比は元と変わらない30%が得られる。

【0073】接合パターンのミリングが終了したら、電子ビーム蒸着装置で絶縁層16のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を200nm程度基板全体に成膜する。絶縁層16としては、他にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>でもよい。成膜後、試料をアセトン中の超音波洗浄により接合部のレジスト15をリフトオフし、接合部へのコンタクトホールを形成する。その後、上部電極パターンのレジストを形成し、上部電極17のAlを300nm程度成膜した後、アセトン中の超音波洗浄によりリフトオフする。上部電極17は、下部リード電極3と同様に比抵抗が低くエレクトロマイグレーション耐性の高いものが望ましく、Al以外にもCu、W、Au、Mo、AlCu、Pt、Agでもよい。

【0074】接合部パターンのミリングを上述の手順で行うことによって、イオンミリングプロセスにおいてトンネルバリア層22が薄くても、基板全体に渡ってトンネルバリア層22の殆ど全てをエッチングすることなく、接合パターンを形成することができる。

【0075】図14に、ピン層7までミリングしてしまう従来技術で作製した強磁性トンネル接合(図14(a))と、本実施例で作製した強磁性トンネル接合(図14(b))のMR曲線を示す。図14(a)のピン層7がパターンニングされた従来構造の強磁性トンネル接合は、ピン層7のヒステリシスループが大きくなり、そのヒステリシスに階段状のバルクハウゼンノイズが現れている。また、フリー層9のオフセット磁場H<sub>0</sub>は接合面積の減少と共にピン層7の磁化方向に対して反強磁性方向である負方向に増大している。

【0076】一方、図14(b)に示す本実施例の強磁性トンネル接合のMRカーブにおいては、トンネルバリア層8、ピン層7がミリングされない構造であるため、ピン層7のヒステリシスループは小さくバルクハウゼン

ノイズも見られない。また、そのピン層7のヒステリシスループはベタ膜でのピン層MHヒステリシスループとほぼ同じ形状となっている。さらに、フリー層9のオフセット磁場 $H_0$ は正であり、11 Oeと小さい。これはピン層7がパターンニングされないことにより、ピン層7自身の反磁界およびピン層7からフリー層9への静磁結合磁場が消失していることを示している。このように本発明の構造によって、接合面積の微小化に伴うピン層7の反磁界増大による磁気的不安定性の増大を本質的に解決することができる。

【0077】また、フリー層9のヒステリシスループに注目すると、図14(a)に示す従来構造のものは、ヒステリシスループの角形性が悪く、負方向では高磁場側まで飽和していない。ところが図14(b)に示す本実施例のものは、ヒステリシスループの角形性が良く、正負両方向に磁場を印加したときもすぐに飽和している。これは、本発明の構造においてはフリー層7を完全に加工していないため、フリー層7側壁面積が小さく、加工工程のダメージやミリング再付着物の影響を低減された為と考えられる。このように本発明の構造と製造方法によって、フリー層9の角形性を保つこともできる。

【0078】また、図15に、6インチウエハー全体におけるフリー層9のオフセット磁場 $H_0$ と歩留まりの分布について示す。(a)は接合部パターンミリングをフリー層9が完全に無くなるまで行った従来の強磁性トンネル接合、(b)は本発明の方法を用いて作製した強磁性トンネル接合であり、各々上段はチップ内の歩留まり、下段は、オフセット磁場 $H_0$ の平均値である。なお、接合面積はいずれも $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ である。

【0079】従来の強磁性トンネル接合(図15(a))では、 $H_0$ が基板中心付近で大きく、基板周辺付近では小さくなっており、ばらつきが大きい。これは従来技術では、フリー層9を完全にミリングし終える間に、接合のエッチングがピン層7まで達してしまっている為、 $H_0$ の分布がミリングによってピン層7をミリングした深さ分布を反映しているためである。また、歩留まりが全体的に48~68%程度と低い理由は、一部の接合 \*

\*でミリングによる再付着物が接合端部に存在し、上部電極と下部電極を短絡している為である。

【0080】一方、本実施例の強磁性トンネル接合では、 $H_0$ の分布が無くなり、10~13 Oe程度である。また歩留まりも92~100%と大きい。これは、ミリングが上部フリー層で停止しており、トンネルバリア層8とピン層7はほぼ完全にミリングされていないことを反映している。ピン層7がミリングされないことによりフリー層9への静磁結合磁場が消失し、フリー層9のオフセット磁場はオレンジ・ビール効果による $H_0$ のみとなるためである。

【0081】このように、本発明の強磁性トンネル接合は、接合パターンのエッチング深さを均一に制御し、ピン層7やトンネルバリア層8をミリングしにくい構造をとることから、フリー層9のオフセット磁場の均一性と接合の高歩留まり化に対して有効である。

【0082】表1に $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ミリング残留膜厚を変えた時のMR比及び接合抵抗(接合部トンネル抵抗とシート抵抗の合成抵抗)についての測定結果を示す。図10

(a)より求めたシート抵抗/接合部トンネル抵抗比も併せて示す。表より分かるように、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ミリング残留膜厚が5nm以上となった時、MR比は4%以下、接合抵抗は1.7k $\Omega$ 以下と減少している。その時、シート抵抗/接合部トンネル抵抗比は0.08以下であり、図8を考慮すると接合部以外への電流分岐効果が顕著に現れていると考えられる。従って、接合部トンネル抵抗が10k $\Omega$ の本実施例の場合、フリー層 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ミリング残留膜厚は少なくとも5nmよりも小さくしなければならない。なお、残留膜厚としては求められる素子の性能に応じて適宜設定することができ、例えば、接合部トンネル抵抗が $10^6\Omega$ 以上の場合、前述したようにシート抵抗は接合部トンネル抵抗の1/10以上、すなわち $10^5\Omega$ 以上とすることが好ましく、図10より残留膜厚に換算すると2~3nm以下とすることが好ましい。

【0083】

【表1】

エッチング残留 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 膜厚(nm)	MR比	接合抵抗	接合部トンネル抵抗/残留 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 膜シート抵抗
0	30%	10k $\Omega$	0
2	~30%	10k $\Omega$	$10^{-6}$
3	~30%	10k $\Omega$	$3.3 \times 10^{-4}$
5	4%	1.7k $\Omega$	$1.3 \times 10^1$
7	2.5%	1.1k $\Omega$	$3.3 \times 10^1$
10	1.2%	0.5k $\Omega$	$1.7 \times 10^1$

【0084】[実施例2]次に、フリー層として第1の実施例の $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (10nm)の他に、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{90}$ (10nm)、 $\text{Ni}_{70}$

$\text{Co}_{30}$ (10nm)、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (10nm)、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}$ (10nm)を用いて同様の実験を行った。表2に、上記材料を用いて、

第1の実施例と同様に接合部ミリングを残留フリー層膜厚が3nmになるまで行って作製した接合について、それぞれの接合のMR比、接合抵抗の平均値、歩留まり、 $H_0$ の平均値を示す。比較として接合部ミリングをピン層以下まで行う従来の加工法を用いた時の特性も示す。また、各材料について、ミリング残留フリー層厚が3nmでのシート抵抗も併せて示す。

【0085】表2より、いずれの材料を用いた場合においても、MR比、接合抵抗ともに従来法で得られた接合と本発明で得られた接合の特性はほとんど変わらない。これは、各フリー層材料についての3nmでのシート抵抗が $Ni_{81}Fe_9$ 、フリー層の場合と殆ど変わらず30~100M $\Omega$ であり、8~20k $\Omega$ の接合部抵抗に対して十分高いためである。なお、フリー層としてNiFe合金、CoFe合金、NiCo合\*

\* 金、FeCoNi合金を使用する場合は、バルク値の比抵抗は80~8 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、比抵抗が15 $\mu\Omega\text{cm}$ である $Ni_{81}Fe_9$ と大きな差はないため、接合部エッチング量は $Ni_{81}Fe_9$ の場合と同様に5nm以下とすればよい。

【0086】歩留まりについては、従来の接合では55~71%と低いが、本発明の接合は96~100%と高い。また $H_0$ については、従来の接合は負であり、ピン層7がミリングされているためフリー層9は反強磁方向の静磁結合磁場を受けていることを示している。一方、本発明の接合では正であり、フリー層9に作用する磁氣的結合は強磁性方向のオレンジ・ピール効果のみであることを示している。

【0087】

【表2】

フリー層及びその接合製造法		残留フリー層(3nm)のシート抵抗	MR比	接合抵抗	歩留まり	$H_0$
$Ni_{81}Fe_9$	本発明	30M $\Omega$ /□	30%	10k $\Omega$	98%	11 Oe
	従来		30%	10k $\Omega$	61%	-40 Oe
$Ni_{40}Fe_{60}$	本発明	70M $\Omega$ /□	32%	13k $\Omega$	96%	15 Oe
	従来		31%	13k $\Omega$	71%	-35 Oe
$Ni_{70}Co_{30}$	本発明	25M $\Omega$ /□	37%	8k $\Omega$	98%	9 Oe
	従来		37%	9k $\Omega$	65%	-27 Oe
$Co_{95}Fe_{5}$	本発明	100M $\Omega$ /□	35%	15k $\Omega$	98%	23 Oe
	従来		35%	16k $\Omega$	55%	-70 Oe
$Fe_{90}Co_{10}N_{10}$	本発明	86M $\Omega$ /□	37%	20k $\Omega$	100%	21 Oe
	従来		36%	19k $\Omega$	63%	-55 Oe

【0088】【実施例3】次に、反応性イオンエッチング法によって接合部エッチングを行った実施例について説明する。まず、第1の実施例と同様な成膜方法を用いて、基板上に交換バイアス型強磁性トンネル接合膜を作製する。膜構成は、図3に示すようなフリー層に終点検出フリー層13を設けた2層フリー層構造である。具体的には、熱酸化膜付きのSi基板1上に、下部リード電極層のシード層2としてTa層を5nm程度成膜した上に、下部リード電極層3としてAlを50nm程度成膜し、下部リード電極層3の上にシード層4としてTaを5nm程度、バッファ層5として $Ni_{81}Fe_9$ を3nm程度成膜した後、反強磁性層6としてFeMnを10nm程度、強磁性ピン層7として $Co_{95}Fe_5$ を6nm程度成膜する。その上にAlを1.5nm程度成膜し、酸素プラズマに曝すことによって $Al_2O_3$ トンネルバリア8を作製する。ここまでは第1の実施例と全く同じ工程である。

【0089】その後、本実施例では、上部フリー層14を成膜する前に、フリー層のエッチング終点検出層13として2nm程度の $Co_{95}Fe_5$ を成膜する。さらに、その上

に上部フリー層14として8nm程度の $Ni_{81}Fe_9$ を成膜する。エッチングモニタリングにおいて、CoとNiによって $Co_{95}Fe_5$ と $Ni_{81}Fe_9$ を明確に区別できること、スピン偏極された電子を供給できる強磁性体であることなどの理由により、このようなフリー層構成となっている。

【0090】このような2層フリー層構成では、終点検出層13またはその上の上部フリー層14の中には、少なくとも1元素はもう一方の層にはない元素が存在し、その元素を終点検出のモニタリング元素とすればよい。またその終点検出層は5nm以下であることが望ましい。これは、終点検出層13でエッチングを停止するため、終点検出層13がフリー層エッチング残留部27となり、シート抵抗を十分に高くする必要があるためである。

【0091】上部フリー層14を成膜後、保護層10としてTaを5nm程度成膜した。保護層10は、導電性で且つ反応性ガスで容易にエッチングすることができ、且つ上部フリー層の $Ni_{81}Fe_9$ とのエッチング選択比を高くすることができるものであればよい。その他の保護層とし

てAl、Nb、Si、Ti、Hf、Ta、Ga、TiN、Mo、Sb、Wでも同じ効果を持つことを確認した。成膜後、強磁性トンネル接合膜は第1の実施例と同様な条件下で真空中磁場中アニールを行った。

【0092】次に、接合パターンのエッチング方法について述べる。下部電極を加工し接合パターンのレジストを形成するまでの工程は第1の実施例と同様である。接合部レジストパターンを形成した試料を、分光器を用いたエッチングモニタリング装置が装備されたエッチングチャンパー内の水冷ステージにセットし、真空排気を行

う。真空度が $1 \times 10^{-3}$  Pa以下になったら $\text{CF}_4$ ガスとArガスを分圧比1:8の割合で0.5Pa導入する。 $\text{CF}_4$ ガスは、保護層Taと $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ の選択比が高く、Taエッチングガスとして選定した。

【0093】分光機によるモニタリングを開始し、Ta-フッ素化合物ガスからの発光強度をモニターし、高周波コイルに100Wの電力で13.54MHzの高周波を加えエッチングを開始する。分光器をモニタリングしながら、Ta化合物ガスのプラズマ発光強度が最大強度の約10%以下に減衰したとき、高周波コイルの電力と $\text{CF}_4$ ガスの供給を止めてエッチングを終了する。このときエッチング面では $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ が表面に出ている状態である。

【0094】その後真空排気を行い、真空度が $1 \times 10^{-3}$  Pa以下になったら $\text{NH}_3$ ガスとCOガスを1:2の分圧比で全圧が0.3Paになるように導入する。その後、高周波コイルに100Wの電力を供給し、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ のエッチングを開

＊始する。エッチング開始から約40秒後にNi化合物ガスの発光強度が減少し、Co化合物ガスの発光が検出されはじめる。ここで高周波コイル電力をゼロにしてエッチングを停止する。真空排気をし、十分に排気されたら試料を取り出す。この時点でエッチング面の殆どにおいてフリー層 $\text{Co}_9\text{Fe}_1$ を残して $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ のみがエッチングされている。

【0095】このように、エッチング終点検出層13でエッチングを停止することにより、トンネルバリア層8及びピン層7をエッチングすることなく、確実に接合パターンの加工を行うことができる。この後の工程は第1の実施例と共通である。なお、フリー層が $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 単層の場合も、第1の実施例と同様に、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ のモニター強度を見て $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 残留膜厚が十分にシート抵抗が高くなる2nm以下に残った状態でエッチングを停止すれば同様な効果が得られる。

【0096】表3に6インチ基板の各場所において得られたMR比とフリー層オフセット磁場 $H_0$ の平均値及び歩留まりを示す。MR比は35~38%と大きく、歩留まりは94~100%と高い。また、 $H_0$ についても13~14 Oeと均一であり、ピン層からの静磁結合磁場が存在せず、接合部エッチングがフリー層までで停止していることがわかる。

【0097】

【表3】

	6インチ基板のサンプル位置 [基板中央からの距離 (mm)]						
	-70	-50	-25	0	25	50	75
MR比	35%	38%	37%	38%	38%	37%	38%
歩留まり	94%	98%	98%	96%	100%	98%	100%
$H_0$	13 Oe	14 Oe	14 Oe	13 Oe	14 Oe	13 Oe	14 Oe

【0098】【実施例4】次に、第3の実施例において、2層フリー層構成を $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$  (2nm)/ $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}$  (8nm)とした構成で第3の実施例と同様に接合を加工した例を示す。接合部のレジストを形成し、Taまでエッチングし、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}$ が表面に露出している工程までは第3の実施例と同様である。その後、真空排気を行い、真空度が $1 \times 10^{-3}$  Pa以下になったら $\text{NH}_3$ ガスとCOガスを1:2の分圧比で全圧が0.3Paになるように導入する。その後、高周波コイルに100Wの電力を供給し、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}$ のエッチングを開始する。この場合フリー層のエッチングにおいて、Fe化合物ガスをモニターする。エッチング開始から約35秒後にFe化合物ガスの発光強度が減衰する。ここで高周波コイル電力をゼロにしてエッチングを停止する。この時点でエッチング面においては終点検出フリー層 $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$  (2nm)を残して上部フリー層 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}$  (8nm)のみがほぼエッチングされている。その後は第3の実施例と共通の工程で接合に加工する。

【0099】図16に上記工程で作製された接合のMRカーブについて示す。第2の実施例の $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$  (10nm)フリー層接合とはほぼ同じ接合抵抗、MR比であること、また、ピン層のヒステリシスについてバルクハウゼンノイズや反磁界によるヒステリシスの広がりが見られないことから、この接合で終点検出フリー層 $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$  (2nm)中でエッチングが停止していると考えられる。

【0100】【実施例5】次に、反応性イオンエッチング法によって接合部エッチングを行った後に、イオンミリングによって接合部エッチングを行った実施例について説明する。第3の実施例において、トンネルバリアAl-oxide厚が2.0nmと厚くなり、素子抵抗が1.2MΩと高くなったような強磁性トンネル接合膜を加工する場合、残留フリー層 $\text{Co}_9\text{Fe}_1$  (2nm)のシート抵抗をさらに高める必要がある。そのため、フリー層 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ をすべてエッチングした後、残った $\text{Co}_9\text{Fe}_1$ に対して、例えば、イオンミリングのArビームをビーム電圧300V、ビーム電流30

mA、Ar圧力0.08Paの条件で約15秒間程度照射する。

【0101】これは、反応性イオンエッチングで発生する膜表面の堆積物がフリー層のシート抵抗を下げてしまうため、これらを取り去る効果や、残留フリー層 $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ に対しイオン衝撃を行うことによって表面に局所的な穴を生成し、残留フリー層のシート抵抗を上げる効果を与え、接合部以外への電流分流を防ぐ為に有効である。その後の層間絶縁膜16の形成、上部電極17の形成工程は第1の実施例と同様である。

【0102】図17(a)、図17(b)に上記の処理を行った接合と行わなかった接合についてそれぞれMRカーブを示す。図17(a)では1.2M $\Omega$ の接合抵抗でMR比が37%であるが、図17(b)では850k $\Omega$ の接合抵抗でMR比が23%と小さくなっている。これは接合パターン部トンネル抵抗に接合部以外の3M $\Omega$ の並列抵抗の加わっている為であり、本実施例の方法がシート抵抗増大に効果があることを示している。

【0103】[実施例6]次に、反応性イオンエッチング法によって接合部エッチングを行った後に、酸化処理を行った実施例について説明する。第3の実施例において、トンネルバリアAl-oxide厚が2nmと厚くなり、素子抵抗が1.2M $\Omega$ と高くなったような強磁性トンネル接合膜を加工する場合、残留フリー層 $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ (2nm)のシート抵抗をさらに高める必要がある。そのためフリー層 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  \*

\*  $\text{Fe}_{19}$ をすべてエッチングした後、残った $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ に対して、例えば、 $\text{O}_2$ ガスを1.0Pa導入し、高周波コイルに50Wの電力を加えて $\text{O}_2$ プラズマを照射する。3分後に高周波電力のパワーを零にして $\text{O}_2$ ガスの供給を停止し、酸化処理を停止する。

【0104】この工程によって、エッチング残留 $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ 層の大部分が $\text{Co}$ 酸化物または $\text{Fe}$ 酸化物となる。これらは半導体もしくは絶縁体であり、金属の $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ にくらべて数桁以上シート抵抗を高くすることができる。その後の層間絶縁膜16の形成、上部電極17の形成工程は第1の実施例と同様である。

【0105】表4に上記の方法で作製した接合について接合抵抗とMR比を示す。残留フリー層のシート抵抗も併せて示す。比較として第5の実施例の接合、また上記の処理を行わなかった接合についての結果も示す。第5の実施例のイオン衝撃と本実施例の酸化処理は、どちらも残留フリー層のシート抵抗を高めるのに有効であり、同等な接合特性が得られている。一方、上記処理を行わなかった接合についてはMR比と接合抵抗が減少しており、接合パターン部以外への電流分流効果が現れていることがわかる。

【0106】

【表4】

残留フリー層 $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ (2nm)への処理法	残留フリー層のシート抵抗	MR比	接合抵抗
イオン衝撃(実施例5)	>1G $\Omega$ /□	37%	1.2M $\Omega$
酸化(実施例6)	>1G $\Omega$ /□	37%	1.2M $\Omega$
処理なし	15M $\Omega$ /□	24%	857k $\Omega$

【0107】[実施例7]次に、図12(a)に示すような磁気バイアス層33を設けた強磁性トンネル接合についての実施例を示す。膜構成は、熱酸化膜付きSi基板1上に、電極シード層2としてTa(5nm)、リード電極層3としてAl(50nm)、シード層4としてTa(5nm)、バッファ層5として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3nm)、反強磁性層6としてFeMn(10nm)、強磁性ピン層7として $\text{Co}_9\text{Fe}_{10}$ (6nm)、トンネルバリア層8としてAl(1.5nm)-oxide、上部フリー層9として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (10nm)、ギャップ層30としてTa(30nm)、磁気バイアス強磁性層31として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (5nm)、磁気バイアス反強磁性層32としてFeMn(30nm)、上部保護層10としてTa(5nm)の順番に積層されている。接合パターン形状は1 $\mu\text{m}$ ×1 $\mu\text{m}$ である。成膜後強磁性トンネル接合膜は第1の実施例と同様に磁場でアニールを行った。

【0108】接合への加工法について説明する。下部電極を加工し、接合部レジスト15を形成するまでの工程は第1の実施例と同じである。レジスト形成後、試料をSIMS分析管付きのArイオンミリング装置にセット

し、真空排気を行う。チャンバーの真空度が $1 \times 10^{-8}$  Pa以下に達したら基板回転を開始し、Arビームを発生させ、同時にSIMS分析を開始する。ビームが安定したらシャッターを開け試料のミリングを始める。Ta<sup>+</sup>、Ni<sup>+</sup>、Mn<sup>+</sup>イオンをモニタリングしながら磁気バイアス強磁性層31からのNi<sup>+</sup>の信号が完全消失し、ギャップ層30のTa<sup>+</sup>のみになる約115秒後にシャッターを閉じてミリングを停止する。

【0109】その後、試料を反応性イオンエッチング装置のチャンバーに移送し、真空排気をする。真空度が $1 \times 10^{-8}$  Pa以下になったらCF<sub>4</sub>ガスとArガスを分圧比1:8の割合で0.5Pa導入する。分光機によるモニタリングを開始し、高周波コイルに100Wの電力で13.56MHzの高周波を加え、エッチングを開始する。分光器をモニタリングしながらTa化合物ガスのプラズマ発光強度が最大強度の10%以下に減衰する約80秒後に高周波コイルの電力とCF<sub>4</sub>ガス供給を止めてエッチングを停止する。この時点でエッチング面の最表面には、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 層が露出している。

【0110】そして再び試料をミリング装置に移送し、真空排気をする。SIMSでミリング物をモニターしながら、フリー層 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ が3nm以下の膜厚になる約60秒後にミリングを停止する。その後の加工工程は第1の実施例と同様である。

【0111】接合部エッチング工程を上記のような手段を用いて行った場合と、上記の方法を用いずにイオンミリングのみで行った場合の、6インチ基板上のエッチング残留フリー層膜厚の分布をそれぞれ図18(a)、図18(b)に示す。図18(a)において、エッチング残留フリー層膜厚28は基板中央部と周辺部で均一に約3nmとなっているが、図18(b)ではエッチング残留フリー層膜厚は基板中央部(サンプル位置: 0nm)で3nmであるが、基板の端部(サンプル位置:  $\pm 70\text{nm}$ )では9nmとなっている。

【0112】これは接合部エッチングをイオンミリングのみで行った場合、ミリングレートが基板中心ほど大きく、このレートの基板面内分布が $\pm 5\%$ ある為である。このように接合部エッチングにおいて磁気バイアス層が存在するようなエッチング深さが大きくなる場合、エッチング深さを基板内で均一に制御するためにはエッチング選択性の高い反応性エッチングとイオンミリングを組み\*

\*合わせることが有効である。

【0113】図19に磁気バイアス層33を有する接合(実線)と有さない接合(破線)のMRカーブを示す。磁気バイアス層を有さない接合のフリー層オフセット磁場 $H_0$ は13 Oeであったが、この磁気バイアス層33はフリー層9に対しオフセット磁場とは逆方向に13 Oeの磁場を印加してキャンセルしている。

【0114】また、磁気バイアス反強磁性層32は、IrMn合金、PtMn合金、NiMn合金、NiO、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、RhMn合金のいずれも用いても前述のFeMnの磁気バイアス反強磁性層を用いた接合同様にフリー層オフセット磁場を殆どゼロにするような結果が得られた。磁気バイアス強磁性層33は、CoFe合金、NiCo合金、FeCoNi合金のいずれであっても前述の $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ の磁気バイアス強磁性層を用いた場合と同様の結果が得られた。表5にこれらを用いた磁気バイアス層とそれぞれについてフリー層のオフセット磁場の大きさを示す。ここで、接合の加工方法は上記 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (5nm)/FeMn (10nm)磁気バイアス層を有する強磁性トンネル接合の加工工程と同様である。

【0115】

【表5】

磁気バイアス層の構成	フリー層の オフセット磁場
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (5nm) / FeMn (30nm)	0 Oe
$\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ (3.3nm) / $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10nm)	-1 Oe
$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ (2.4nm) / $\text{Pt}_{40}\text{Mn}_{60}$ (30nm)	-0.4 Oe
$\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ (4nm) / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30nm)	0 Oe
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (5nm) / RhMn (30nm)	-1.2 Oe
$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2.5nm) / NiO (30nm)	0.8 Oe
$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2.5nm) / NiMn (30nm)	0.5 Oe

【0116】【実施例8】次に、図12(b)に示すような磁気バイアス層33を設けた強磁性トンネル接合についての実施例を示す。膜構成は、熱酸化膜付きSi基板1上に、電極シード層2としてTa(5nm)、リード電極層3としてAl(50nm)、シード層4としてTa(5nm)、バッファ層5として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (3nm)、反強磁性層6としてFeMn (10nm)、強磁性ピン層7として $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  (6nm)、トンネルバリア層8としてAl(1.5nm)-Oxide、上部フリー層9として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (10nm)、ギャップ層30としてTa(30nm)、バッファ層33としてCu (3nm)を成膜する。ここで、バッファ層33は磁気バイアス反強磁性層32の $\gamma$ -(111)結晶配向性を向上させるような効果を与える材料で、他にPd、Cu、Cr、Hf、CoFe合金、NiFe合金等でも良い。その上に磁気バイアス反強磁性層32としてFeMn(10nm)、磁気バイアス強磁性層31として $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (7nm)、上部保護層10としてTa(5nm)の順番に積層されて

いる。成膜後強磁性トンネル接合膜は第1の実施例と同様に磁場中アニールを行った。その後の接合への加工工程は第8の実施例と同様に行った。

【0117】図20にそのMRカーブについて示す。 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ フリー層に対しマイナスの反強磁性方向に11~12 Oe程度の磁場を印加し、ちょうどフリー層の $H_0$ を零にするような第7の実施例と同様な効果が得られる。

【0118】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、強磁性トンネル接合の上部強磁性層を完全に加工しないため、上部強磁性層側壁面積が低減され、上部強磁性層に対して加工で生じるエッチング再付着物の影響や加工工程で生じるダメージを低減することができる。その結果、上部強磁性層の磁気抵抗曲線の形状悪化を防ぐことができる。

【0119】また、強磁性トンネル接合の接合部エッチ



ング工程に於いて、トンネルバリア以下の層をエッチングから守り、トンネルバリアがエッチングされないような構造の強磁性トンネル接合を歩留まりよく製造することができ、また、接合部エッチング深さの基板全体での制御性も向上する。上記が実現される結果として下部強磁性層の反磁界の消失及び下部強磁性層から上部強磁性層への静磁結合磁場の消失、それらによる強磁性トンネル接合における接合面積の微小化に伴う磁気特性の不安定化を抑制することができ、さらに強磁性トンネル接合における接合ショートが防止され素子歩留まりを向上させることができる。またフリー層のオフセット磁場調整を容易にし、スイッチング磁場の方向非対称性を無くすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】下部電極側にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合膜の構造を示す断面図である。

【図2】下部電極側に硬質磁性層を有する保磁力差型強磁性トンネル接合膜の構造を示す断面図である。

【図3】下部電極側にピン層を有する交換バイアス型強磁性トンネル接合膜においてフリー層が2層構成になっている膜の構造を示す断面図である。

【図4】図1の構造の交換バイアス型強磁性トンネル接合膜の接合パターン部を本発明の方法でエッチングした直後の状態を示す断面図である。

【図5】交換バイアス型強磁性トンネル接合膜に層間絶縁膜を介して上部電極層を形成した状態を示す図であり、(a)は図1の強磁性トンネル接合膜を加工した構造、(b)図3の強磁性トンネル接合膜を加工した構造を示す断面図である。

【図6】本発明の強磁性トンネル接合の構造を示す図であり、(a)は斜視図、(b)は下部電極方向に沿った断面図である。

【図7】本発明の強磁性トンネル接合構造の等価回路を示す図である。

【図8】本発明の強磁性トンネル接合構造における接合パターン部以外への電流分流効果によるMR比減少割合の、エッチング残留フリー層のシート抵抗/接合パターン部トンネル抵抗比に対する依存性を示す図である。

【図9】本発明の接合パターン部エッチング工程直後の状態を示す図であり、(a)は接合パターン部近傍の断面図、(b)及び(c)は、(a)の丸で囲んだ領域の拡大断面図である。

【図10】残留フリー層膜厚とシート抵抗との相関を示す図であり、(a)は、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 単層膜をミリングによりエッチングした場合、(b)は、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 単層膜を反応性エッチングによりエッチングした場合を示している。

【図11】強磁性トンネル接合におけるフリー層に作用する結合磁場について説明する図であり、(a)は従来技術の強磁性トンネル接合、(b)は本発明の磁気バイ

アス層を有する強磁性トンネル接合の構造を示す断面図である。

【図12】本発明の磁気バイアス層を有する強磁性トンネル接合の構造を示す図であり、(a)は、フリー層側に磁気バイアス強磁性層を設置した構造、(b)は、フリー層側に磁気バイアス反強磁性層を設置した構造を示す断面図である。

【図13】本発明の方法で加工した磁気バイアス層を有する強磁性トンネル接合膜の構造を示す断面図である。

【図14】磁気抵抗曲線を示す図であり、(a)は従来方法でミリングした強磁性トンネル接合、(b)は本発明の方法でミリングした強磁性トンネル接合の特性を示している。

【図15】接合歩留まり(上段)とフリー層オフセット磁場H。(下段)の6インチ基板面内分布を示す図であり、(a)は従来方法でミリングしたサンプル、(b)は本発明の方法でミリングしたサンプルを示している。

【図16】第4の実施例に記載された方法で製作した強磁性トンネル接合の磁気抵抗曲線を示す図である。

【図17】第5の実施例に記載された方法で製作した強磁性トンネル接合の磁気抵抗曲線を示す図であり、

(a)は、接合パターン部反応性エッチング後に残留したフリー層に対しミリングによるイオン衝撃処理を行ったサンプル、(b)は接合パターン部反応性エッチング後に残留したフリー層に対し無処理のサンプルを示している。

【図18】6インチ基板上のエッチング残留フリー層膜厚の分布を示す図であり、(a)は、イオンミリング/反応性イオンエッチング/イオンミリングで接合パターン部エッチングを行ったサンプル、(b)はイオンミリングのみで接合パターン部エッチングを行ったサンプルを示している。

【図19】実施例7における磁気抵抗曲線を示す図であり、実線は磁気バイアス層を有する構造、破線は磁気バイアス層のない構造を示している。

【図20】第8の実施例におけるトンネルバリア側に磁気バイアス反強磁性層を設置した磁気バイアス層を有する構造の強磁性トンネル接合の磁気抵抗曲線を示す図である。

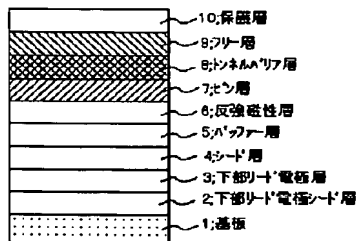
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部リード電極シード層
- 3 下部リード電極層
- 4 シード層
- 5 バッファー層
- 6 反強磁性層
- 7 ピン層
- 8 トンネルバリア層
- 9 フリー層
- 10 保護層

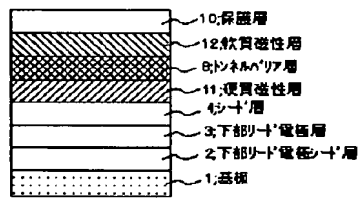
- 11 硬質磁性層
- 12 軟質磁性層
- 13 終点検出フリー層
- 14 上部フリー層
- 15 接合部レジスト
- 16 層間絶縁層
- 17 上部電極層
- 20 上部電極
- 21 下部電極
- 22 トンネルバリア層
- 23 フリー層または軟質磁性層

- \* 24 カバー層
- 25 ビン層または硬質磁性層
- 26 エッチング面
- 27 フリー層エッチング残留部
- 28 残留フリー層膜厚
- 30 ギャップ層
- 31 磁気バイアス強磁性層
- 32 磁気バイアス反強磁性層
- 33 磁気バイアス層
- 10 34 バッファ層
- \*

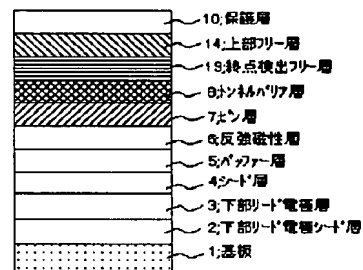
【図1】



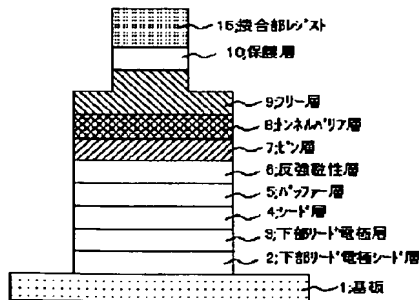
【図2】



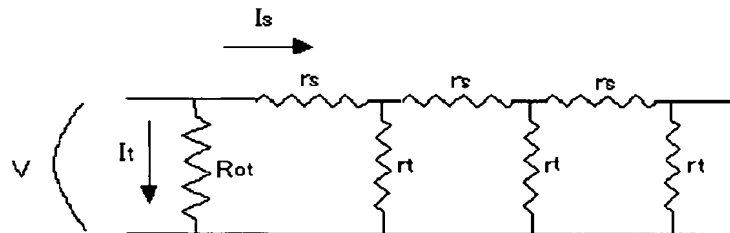
【図3】



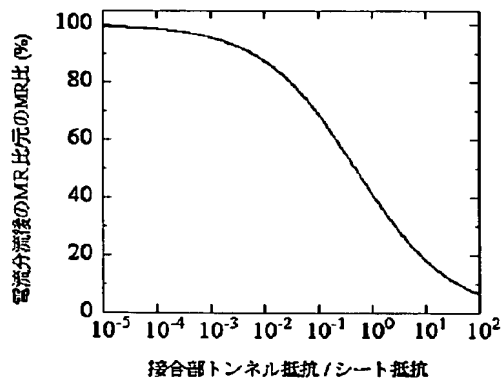
【図4】



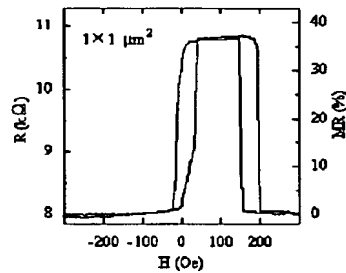
【図7】



【図8】

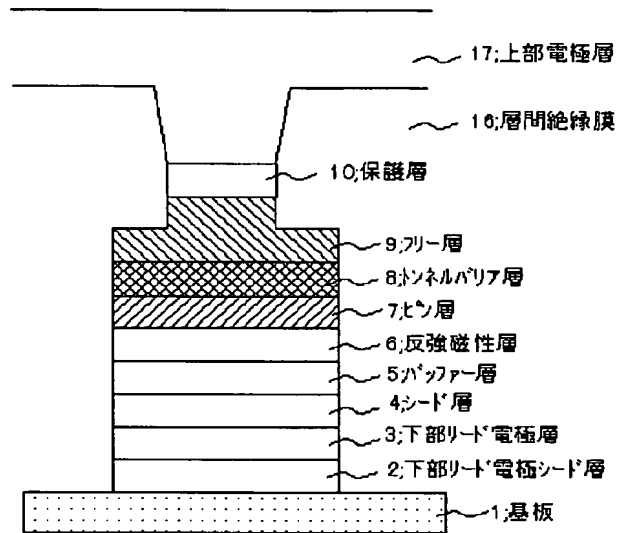


【図16】

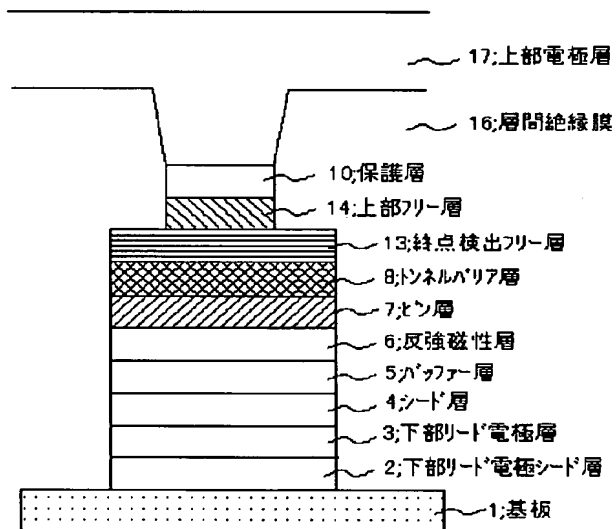


【図5】

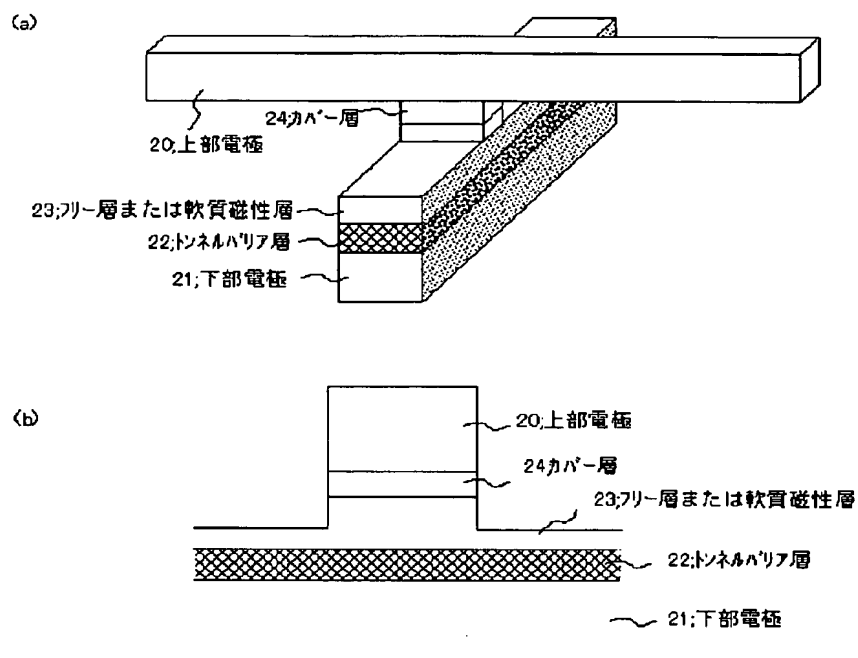
(a)



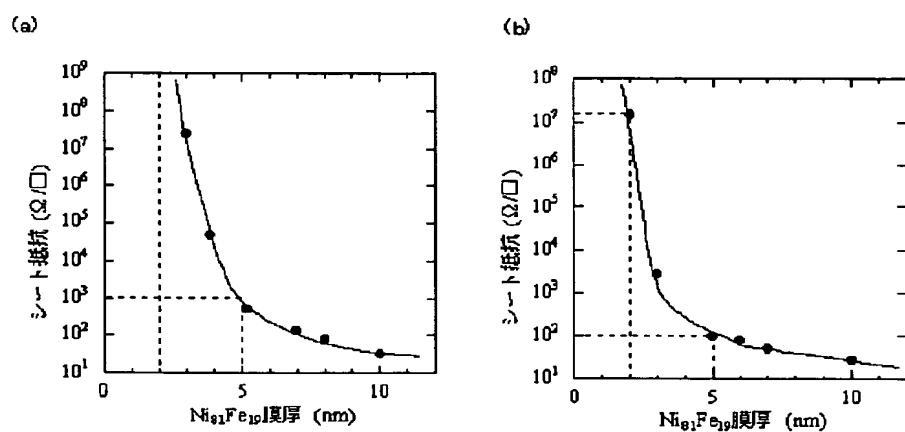
(b)



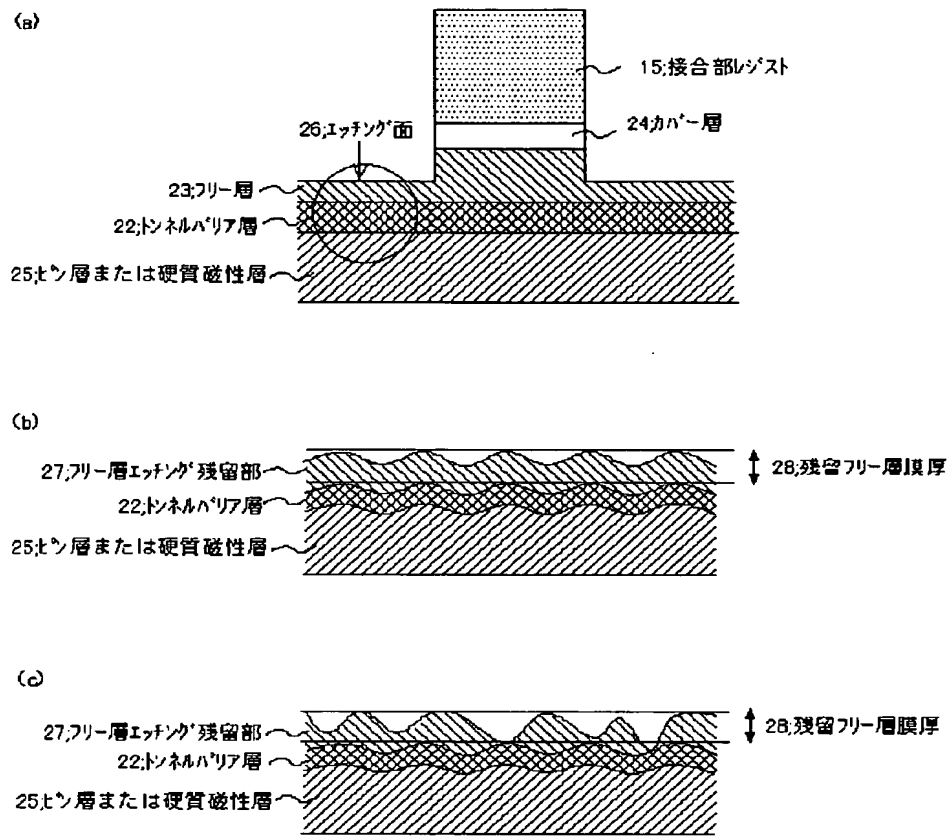
【図6】



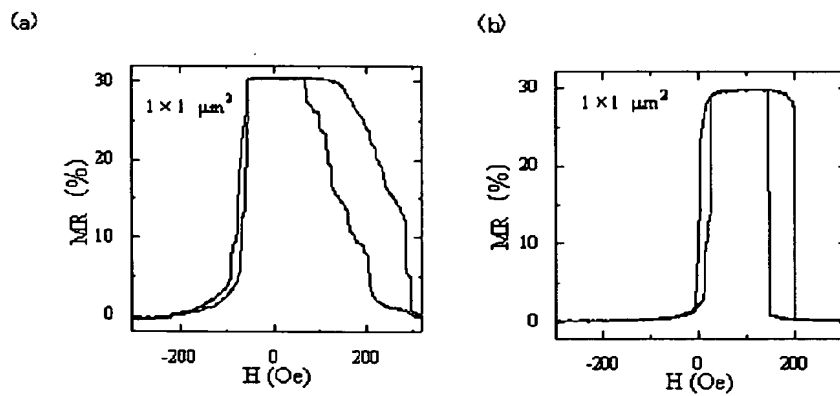
【図10】



【図9】

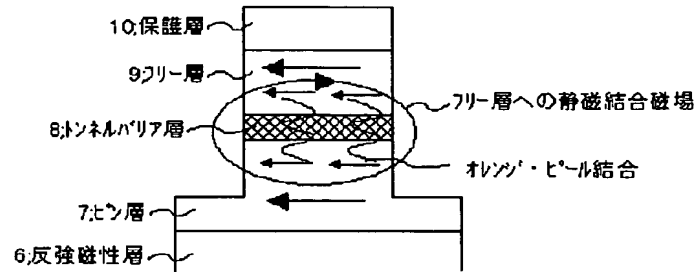


【図14】

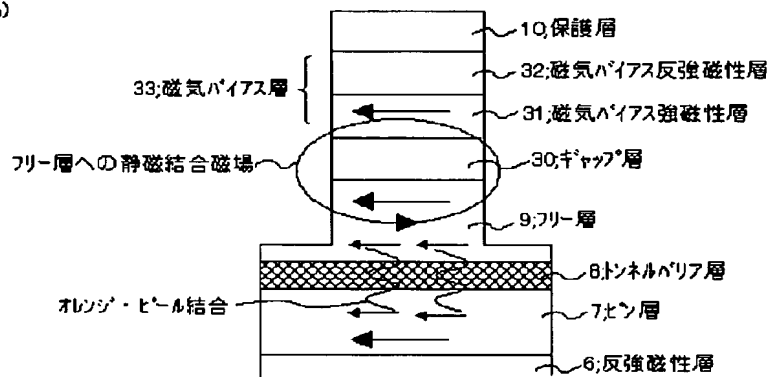


【図11】

(a)

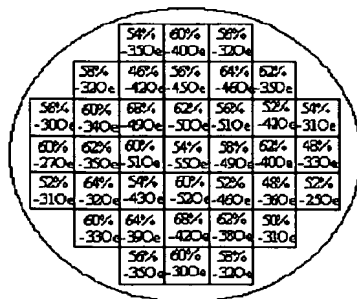


(b)

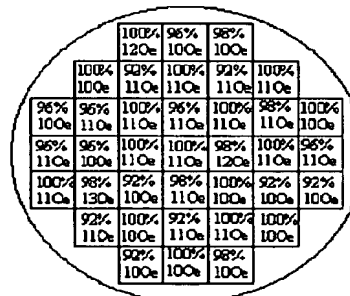


【図15】

(a)

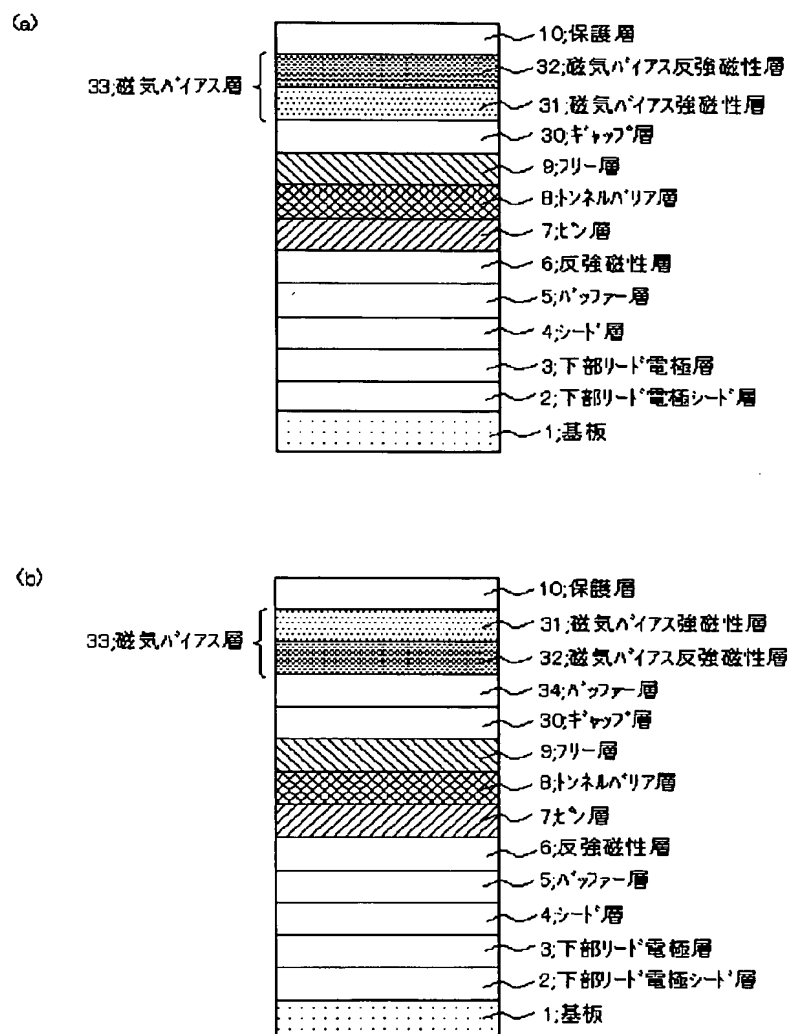


(b)

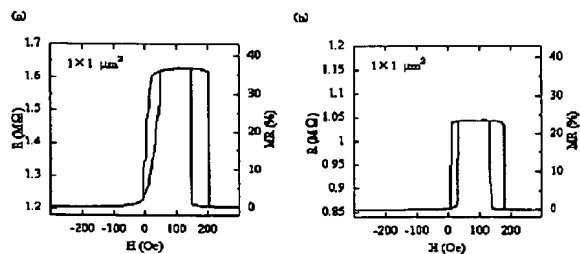


上段: チップ内の歩留まり  
下段: チップ内のフリー層オフ  
セット磁場 $H_0$ の平均値

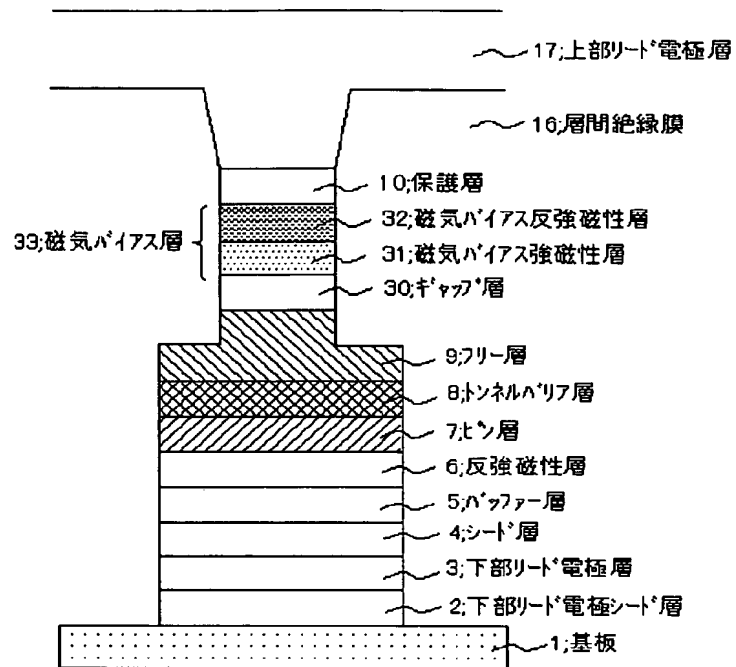
【図12】



【図17】

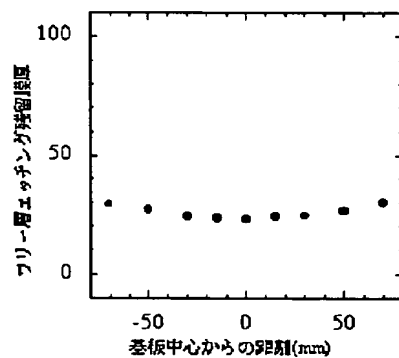


【図13】

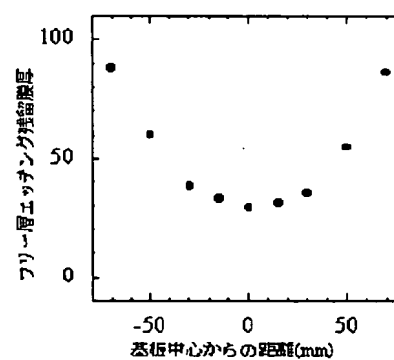


【図18】

(a)

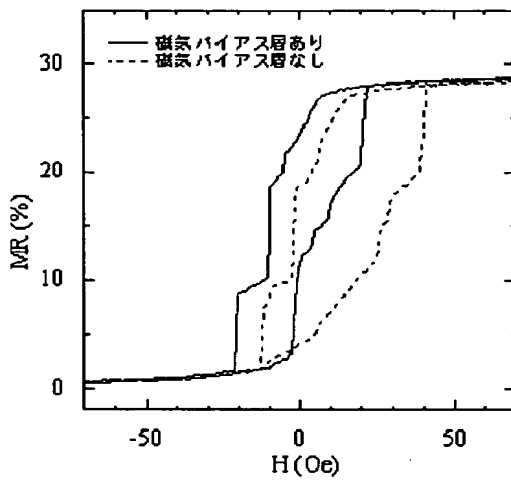


(b)

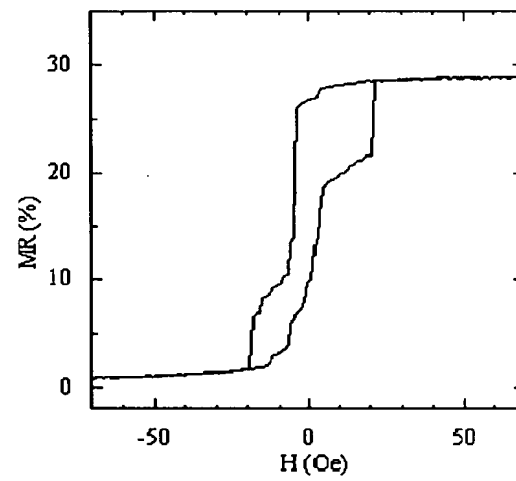




【図19】



【図20】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H 0 1 L 27/105		H 0 1 L 27/10	4.4 7
(72)発明者 志村 健一	東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内	F ターム (参考)	2G017 AA01 AB07 AD54 AD65 5D034 BA03 BA05 BA08 BA12 BA15 CA04 CA08 DA07 5E049 AA04 AC05 BA06 DB12 5F083 FZ10 JA36 JA37 JA38 JA39 PR03 PR04
(72)発明者 柘植 久尚	東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**